

## 明 細 書

### 積層型圧電素子

### 技術分野

- [0001] 本発明は、積層型圧電素子及び噴射装置に関し、例えば、圧電トランスや、自動車用燃料噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止用の駆動素子等に用いられる積層型圧電アクチュエータ等の積層型圧電素子及び噴射装置に関するものである。

### 背景技術

- [0002] 従来より、積層型圧電素子としては、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプとの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが薄層化に対して有利であるために、その優位性を示しつつある。
- [0003] 図6は、従来の積層型圧電アクチュエータを示すもので、このアクチュエータでは、圧電体51と内部電極52が交互に積層されて積層体53が形成され、その積層方向における両端面には不活性層55が積層されている。内部電極52は、その一方の端部が積層体53の側面に左右交互に露出しており、この内部電極52の端部が露出した積層体53の側面に、外部電極70が形成されている。内部電極52の他方の端部は絶縁体61により被覆され、外部電極70とは絶縁されている。

また、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータは、圧電体の仮焼粉末と有機バインダーからなるセラミックグリーンシートに、銀-パラジウム粉末にバインダーを添加混合した内部電極ペーストを印刷したものを所定枚数積層して得られた積層成形体について、所定の温度で脱脂を行った後、焼成することによって、積層体を得ていた。

- [0004] 従来の圧電体は、焼成温度として1200〜1300℃の温度が必要であったため、高価なパラジウムの比率の高い銀-パラジウムが内部電極として用いられていた。しかしながら、最近では低温焼成化の技術が進み、1100℃程度の温度で焼成可能な圧

電体が開発されてきたが、この場合でも内部電極の融点を考慮すると、銀比率70重量%、パラジウム比率30重量%の銀-パラジウムが必要であった。

また外部電極は、従来、銀83-99重量%(銀71-95質量%)と残部がガラス粉末1-17重量%(ガラス粉末5-29質量%)と、有機成分からなる導電性ペーストを、積層体53の側面に塗布し、500-1000℃で焼き付けて形成されていた(例えば、特許文献1参照)。

特許文献1:特開2000-40635号

特許文献2:実開昭60-99522号公報

特許文献3:特開昭61-133715号公報

特許文献4:実開平1-130568号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の積層型圧電アクチュエータでは、高電界、高圧力下で長期間連続駆動させた場合、外部電極70が積層体53の伸縮に追従できずに断線したり、外部電極70と内部電極52の間で接点不良を起こしたりして、一部の圧電体51に電圧が供給されなくなり、駆動中に変位特性が変化するという問題があった。

[0006] また、近年においては、小型の積層型圧電アクチュエータで大きな圧力下において大きな変位量を確保するため、より高い電界を印加し、長期間連続駆動させることが行われているが、導電性ペーストを単に積層体53の側面に塗布し、焼き付けただけでは、外部電極70がフレキシブルではなく、積層体53の積層方向への伸縮に追従できず、内部電極52と外部電極70との接続が解除され剥離が発生したり、また外部電極70にクラックが発生して断線し、一部の圧電体51に電圧供給されなくなり、駆動中に変位特性が変化するという問題があった。

さらに、コストが高いパラジウムを30重量%も含むため、製品のコストが高くなるという問題があった。

[0007] そこで、本発明は、高電界、高圧力下で長期間連続駆動させた場合でも、外部電極と内部電極とが断線することがなく、耐久性に優れた積層型圧電素子及び噴射装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る第1の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子であって、

前記外部電極が導電材とガラスを含有し、且つ3次元網目構造をなす多孔質導電体からなることを特徴とする。

[0009] このような第1の積層型圧電素子では、外部電極が導電材とガラスを含有し、且つ3次元網目構造をなす多孔質導電体からなるため柔軟性を有しており、例えば、積層体であるアクチュエータ本体が駆動時に積層方向に伸縮した場合においても、外部電極が積層体の伸縮に追従でき、外部電極の断線や外部電極と内部電極の接点不良といった問題が生じるのを防ぐことができる。

従って、本発明の第1の積層型圧電素子によれば、積層体の伸縮によって生じる応力を外部電極が十分に吸収することができるため、高電界、高圧力下で高速で長期間連続運転させた場合でも、外部電極と内部電極の断線を抑制することができ、高信頼性を備えた積層型圧電素子を提供することができる。

[0010] また、本発明の第1の積層型圧電素子において、前記外部電極が前記第1の側面と前記第2の側面に、部分的に接合していることが好ましい。このように、外部電極を積層体側面に部分的に接合させることにより、全面で接合させる場合よりも、積層体の伸縮に対して発生する応力を柔軟に吸収することができる。

[0011] さらに、本発明の第1の積層型圧電素子は、外部電極の導電材が銀を主成分とすることが好ましい。このように、外部電極を形成する導電材をヤング率の低い銀とすることにより、積層体の伸縮により発生する応力をより柔軟に吸収できる。また、外部電極を構成する導電材を銀とすることにより、内部電極の導電材として一般に用いられている銀-パラジウム合金との拡散接合がしやすくなり、より強固に外部電極と内部電極とを接続することができる。

[0012] さらに、本発明の第1の積層型圧電素子は、外部電極を構成するガラスの軟化点

が、前記外部電極を構成する導電材の融点以下であることが好ましい。このように、外部電極の焼き付け温度を、導電材の融点以下で且つガラス成分の軟化点以上の温度にすることができ、導電材の凝集を防止でき、ガラス成分による十分な接合強度を得ることができる。

[0013] また、本発明の第1の積層型圧電素子は、内部電極の含有する金属成分が、Agを主成分とし、PdおよびPt族金属のうち1種以上を15重量%以下含有することが好ましい。内部電極の含有するPdおよびPt族金属の含有量を15重量%以下とすることにより、内部電極と外部電極の組成差を小さくすることができるので、内部電極と外部電極間の金属の相互拡散が良好となり、内部電極と外部電極間の接合の信頼性を向上させ、耐久性を向上させることができる。

[0014] 本発明に係る第2の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子であって、

前記内部電極と前記外部電極はそれぞれ銀を含み、

前記内部電極における、導電材全体に対する銀重量比率を $X(\%)$ とし、

前記外部電極における、導電材とガラスの総重量に対する銀の重量比率を $Y(\%)$ としたとき、 $X \geq 85$ でかつ $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満足するように、前記内部電極と前記外部電極の銀比率が設定されていることを特徴とする。

[0015] この第2の積層型圧電素子のように、前記内部電極と前記外部電極の銀比率を設定すると、高価なパラジウムの使用量を抑制できるため、安価な積層型圧電素子を提供することができる。

また、前記内部電極を構成する導電材中の銀の重量比率と、前記外部電極中の銀の重量比率がほぼ等しくなるため、前記外部電極を前記積層体に焼き付ける際に、前記外部電極中の銀と前記内部電極中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極と前記外部電極の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間連続駆動させる場合においても、前記外部電極と前記内部電極を断線することなく、優れた耐

久性を有することができる。

- [0016] また、本発明の第2の積層型圧電素子においては、前記内部電極は圧電材を含み、前記内部電極における前記圧電材を含む総重量に対する銀重量比率を $Z(\%)$ とすると、 $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たすことが好ましい。

このように、前記内部電極に圧電材を含有させると、前記内部電極中の導電材の焼成時に圧電体が同時に焼結されて前記内部電極と前記圧電体との接合強度を向上させることができ、前記積層体の耐久性を向上させることができる。

また、前記内部電極における銀重量比率 $Z$ を、 $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たすように設定することにより、前記内部電極中の銀重量比率と前記外部電極中の銀重量比率がほぼ等しくなるので、前記外部電極を焼き付けた際に、前記外部電極中の銀と前記内部電極中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極と前記外部電極の強固な接合が可能になる。これにより、高速で駆動させる場合においても、前記外部電極と前記内部電極との接点部の断線などを防ぐことができる。

- [0017] また、本発明の第2の積層型圧電素子において、前記外部電極が3次元網目構造をなす多孔質導電体からなることが好ましく、これにより、駆動時に積層方向へ伸縮した場合においても、前記外部電極がフレキシブルであるため、前記外部電極が前記積層体の伸縮に対応して追従することが可能になり、前記外部電極の断線や前記外部電極と前記内部電極の接点不良などを防ぐことができる。

- [0018] また、本発明の第2の積層型圧電素子において、前記外部電極に用いるガラスの軟化点( $^{\circ}\text{C}$ )が、前記内部電極を構成する導電材の融点( $^{\circ}\text{C}$ )の $4/5$ 以下であることが好ましい。

このように、外部電極に用いるガラスの軟化点を設定すると、前記外部電極の焼き付けを前記内部電極を構成する導電材の融点よりも十分低温度で、且つ前記ガラスの軟化点より高温で行うことができるため、前記内部電極及び前記外部電極の導電材の凝集を防ぐとともに、前記内部電極中の導電材と前記外部電極の導電材との十分な拡散接合を可能にし、軟化したガラスによって強い接合強度を有することができる。

- [0019] また、本発明の第1と第2の積層型圧電素子において、駆動時の伸縮によって生じ

る応力を効果的に吸収し、外部電極の破損を防ぐために、前記外部電極の空隙率が30〜70体積%であることが好ましい。

[0020] また、本発明の第1と第2の積層型圧電素子において、前記外部電極を構成するガラスが非晶質であることが好ましい。前記外部電極を構成するガラスが非晶質であれば、結晶質よりもヤング率を低くすることができるため、前記外部電極に生じるクラックなどを抑制することができる。

[0021] 本発明に係る第3の積層型圧電素子では、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子であって、

前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率が、積層体内部の内部電極導電材の銀比率に比べ、大きいことを特徴とする。

[0022] 以上のように構成された本発明に係る積層型圧電素子では、内部電極の導電材と外部電極の導電材との接続が、確実強固なものとなり、高電界で連続駆動させた場合においても外部電極と内部電極の接続部が剥離したりするといった問題が生じるのを防ぐことができる。

即ち、銀を主成分とする外部電極導電材との接合を強固なものとするために、外部電極との接続部近傍で、内部電極導電材の銀比率を積層体内部の銀比率よりも大きくすることにより、外部電極導電材の主成分である銀と、内部電極導電材中の銀の濃度を近くすることができるため、銀の相互拡散により、外部電極と内部電極の接合が確実なものとなる。

[0023] つまり、外部電極との接続部近傍の内部電極を構成する導電材中の銀の濃度と外部電極中の銀の濃度がほぼ等しくなるため、前記外部電極を前記積層体に焼き付ける際に、前記外部電極中の銀と前記内部電極中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極と前記外部電極の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間

連続駆動させる場合においても、前記外部電極と前記内部電極を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。

[0024] また、本発明の第3の積層型圧電素子では、外部電極に近づくに従い、内部電極導電材中の銀の比率が次第に大きくなることが好ましい。このように、連続的に銀の濃度勾配を形成すると、安定的な内部電極および内部電極と外部電極の接合を確立することができる。

[0025] また、本発明の第3の積層型圧電素子では、外部電極と内部電極がネック部を形成して拡散接合していることが好ましい。このようにすると、大電流を流して高速に駆動させる場合においても、前記内部電極と前記外部電極との接点部のスパークや断線などを防ぐことができる。

[0026] また、本発明の第3の積層型圧電素子では、内部電極導電材中の銀比率が85重量%以上であることが好ましい。このようにすると、内部電極中の銀の濃度を高くすることができ、銀の拡散接合による外部電極との接続を確実なものにすることができる。なお、内部電極導電材中の銀比率とは、内部電極の銀比率が変化しない積層体内部での銀比率を指す。

[0027] また、本発明の第3の積層型圧電素子では、外部電極中のガラス成分が実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の80%以下に存在していることが好ましい。

すなわち、外部電極中のガラス成分が実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の80%以下に存在させると、外部電極の大気側表層部には実質的に銀を主成分とする導電材しか存在せず、リード線を前記外部電極に半田にて接続固定する際においても、半田濡れ性の良好な外部電極表面を提供することができる。

[0028] また、本発明の第3の積層型圧電素子では、外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことが好ましい。外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むと、外部電極と圧電体との接合を強固なものにすることができる。

[0029] また、本発明の第1〜第3の積層型圧電素子において、前記外部電極と前記内部電極の端部とが拡散接合しており、内部電極の導電材成分が外部電極に拡散してネック部を形成していることが好ましい。このように、外部電極を構成する導電材と内部電極を拡散接合することにより強固に接合できる。これにより大電流を流して高速

に駆動させる場合においても、前記内部電極と前記外部電極との接点部の局所発熱、スパーク、断線を防ぐことができる。

[0030] また、本発明の第1〜第3の積層型圧電素子において、前記外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層が形成されていることが好ましい。このように、前記外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層が形成されるようにすると、前記外部電極と前記積層体との接合強度を向上することができる。

[0031] また、本発明の第1〜第3の積層型圧電素子において、前記外部電極の厚みが前記積層体を構成する前記圧電体の厚みよりも薄いことが好ましい。このように、前記外部電極の厚みを設定すると、前記外部電極の硬度が小さくなり、前記積層体が駆動時に伸縮する際に、前記外部電極と前記内部電極の接合部における負荷を小さくできるため、前記接合部の接点不良を抑制することができる。

[0032] また、本発明の第1〜第3の積層型圧電素子は、前記第1の側面において、前記他方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記第2の側面において、前記一方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記絶縁体は前記圧電体よりもヤング率の低いことが好ましい。

このように構成すると、前記内部電極と前記外部電極との絶縁を確保できるとともに、前記積層体の駆動時における伸縮に対して、溝内の前記絶縁体が追従して変形することが可能になるため、溝近傍におけるクラック等の発生を防止でき、また、応力の発生を低減することができる。

[0033] また、本発明の第1〜第3の積層型圧電素子において、前記外部電極の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を設けることもでき、このようにすると、前記積層体を大電流で高速駆動させる場合においても、前記大電流を導電性補助部材に流すことができるため、前記外部電極の局所発熱による断線を防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。

また、前記導電性接着剤に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設されていることにより、前記積層体の駆動時における伸縮によって生じる導電性接着剤の



クラックなどを防ぐことができる。

[0034] さらに、上記積層型圧電素子では、導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることが好ましい。導電性接着剤のマトリックス成分を耐熱性の高いポリイミド樹脂にすることにより、高温での使用に際しても前記導電性接着剤が高い接着強度を維持することができる。

[0035] さらに、導電性接着剤の導電性粒子が銀粉末であることが好ましい。導電性粒子として比抵抗の低い銀粉末を用いることにより、該導電性接着剤の抵抗値を低くでき、大電流を流して駆動させる場合においても、局所発熱を防ぐことができる。さらに、導電性粒子間の絡み合いを強固にでき、該導電性接着剤の強度をより高めることができるという理由から、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

[0036] [図1A]本発明に係る実施の形態1〜3の積層型圧電素子の斜視図である。

[図1B]図1AのA-A'線についての縦断面図である。

[図2A]図1Bの一部を拡大して示す断面図である。

[図2B]図2Aの一部を拡大して示す断面図である。

[図2C]図2Bと同じ部分の断面写真である。

[図3A]本発明の積層型圧電素子の製造方法において、側面に溝を形成した後の断面図である。

[図3B]本発明の積層型圧電素子の製造方法において、側面に導電性ペースト21を形成した後の断面図である。

[図3C]本発明の積層型圧電素子の製造方法において、側面に外部電極4を形成した後の断面図である。

[図4A]外部電極の外面に導電性補助部材を形成した本発明に係る積層型圧電素子を示す斜視図である。

[図4B]図4Aの断面図である。

[図4C]図4Bの一部を拡大して示す断面図である。

[図5]本発明に係る実施の形態4の噴射装置の構成を示す断面図である。

[図6]従来の積層型圧電アクチュエータの断面図である。

[図7]本発明の実施例4における内部電極導電材中の銀比率を示すグラフである。

### 符号の説明

- [0037] 1・・・圧電体  
2・・・内部電極  
3・・・絶縁体  
4・・・外部電極  
4b・・・ネック部  
6・・・リード線  
10・・・積層体  
31・・・収納容器  
33・・・噴射孔  
35・・・バルブ  
43・・・圧電アクチュエータ

### 発明を実施するための最良の形態

- [0038] 実施の形態1.

図1Aは、本発明に係る実施の形態1の積層型圧電素子(積層型圧電アクチュエータ)の斜視図であり、図1Bは、図1AにおけるA-A'線に沿った縦断面図である。

- [0039] 本実施の形態1の積層型圧電アクチュエータは、図1A, Bに示すように、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる四角柱状の積層体10と、その側面に内部電極2と一層おきに接続されるように形成された外部電極4とによって構成されている。具体的には、内部電極2の端部を、外部電極4が形成される側面において一層おきに絶縁体3で被覆し、絶縁体3で被覆していない内部電極2の端部と外部電極4が導通するように構成している。また、外部電極4は、銀を主成分とする導電材とガラスからなる3次元網目構造を有する多孔質導電体とし、各外部電極4にはリード線6を接続する。尚、積層体10において、符号9を付して示す部分は内部電極が形成されていない不活性層である。

- [0040] 圧電体1の間には内部電極2が配されているが、この内部電極2は銀-パラジウム

等の金属材料で形成されており、各圧電体1に所定の電圧を印加するための電極であり、印可された電圧に応じた逆圧電効果による変位を圧電体1に起こさせる。

- [0041] また、積層体10の側面に一層おきに深さ30〜500  $\mu\text{m}$ 、積層方向の幅30〜200  $\mu\text{m}$ の溝が形成されており、この溝内に、圧電体1よりもヤング率の低いガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコーンゴム等が充填されて絶縁体3が形成されている。この絶縁体3は、積層体10との接合を強固とするために、積層体10の変位に対して追従する弾性率が低い材料、特にシリコーンゴム等からなることが好適である。
- [0042] 積層体10の対向する2つの側面にはそれぞれ外部電極4が接合されており、該外部電極4には、積層された内部電極2が一層おきに電氣的に接続されている。この外部電極4は、接続されている各内部電極2に圧電体1を逆圧電効果により変位させるに必要な電圧を共通に供給する作用をなす。
- [0043] さらに、外部電極4にはリード線6が半田により接続固定されている。このリード線6は外部電極4を外部の電圧供給部に接続する作用をなす。
- [0044] そして、本実施の形態1では、外部電極4が、導電材とガラスを含有し、図2に示すように、3次元網目構造をなす多孔質導電体から構成されていることを特徴としている。ここで、3次元網目構造とは、外部電極4にいわゆる球形のボイドが存在している状態を意味するのではなく、外部電極4を構成する導電材粉末とガラス粉末が、比較的低温で焼き付けられている為に、焼結が進みきらずにボイドがある程度連結した状態で存在し、外部電極4を構成する導電材粉末とガラス粉末が3次的に連結、接合した状態を指す。尚、図2Aは、図1Bに示す断面の一部を拡大した断面図であり、図2Bは図2Aの一部をさらに拡大して示す断面図である。
- [0045] 外部電極4は、導電材80〜97体積%と、ガラス3〜20体積%からなり、微量のガラスが導電材中に分散している。ガラスは5〜15体積%含有することが望ましい。この外部電極4は、積層体10の側面に部分的に接合している。即ち、積層体10の側面に露出した内部電極2の端部とは拡散接合しており、積層体10の圧電体1の側面とは部分的に接合している。つまり、圧電体1の側面には導電材とガラスの混合物が一部接合し、圧電体1の側面と外部電極4との間には空隙4aが形成されている。また、

外部電極4中にも空隙4aが多数形成され、これにより、外部電極4が多孔質導電体から構成されている。空隙4aの形状は、導電材とガラスの焼き付け前の形状が比較的そのまま残存した複雑な形状である。

[0046] 本実施の形態1では、このように導電材とガラスからなり、且つ3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4が内部電極2と拡散接合し、また、外部電極4が積層体10と部分的に接合されているため、アクチュエータを高電界、高圧力下で長時間連続駆動させた場合でも、外部電極4と内部電極2の間でスパークを起こしたり、また、外部電極4が積層体10から剥離したり、断線したりするといった問題が生じるのを防ぐことができる。本実施の形態1では、外部電極4を形成する導電材とガラスからなる導電材ペーストを比較的低温で焼き付けを行うことにより、外部電極4を全体的に多孔質体にすることができ、積層体10の側面に部分的に接合できる。

[0047] 外部電極4を構成する導電材はアクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から、ヤング率の低い銀、若しくは銀が主成分の合金が望ましい。

[0048] また、本実施の形態1では、図2Bに示すように、外部電極4と接続している内部電極2端部にネック部4bが形成されており、内部電極2と外部電極4の強固な接続が実現できている。ネック部4bは、外部電極4中の導電材と内部電極2の電極材料とが拡散接合することによって形成されている。

このように、内部電極端部にネック部が形成され、このネック部が外部電極中に埋設されていると、積層型圧電素子に大電流を流し、高速で駆動させる場合においても内部電極と外部電極の接合部での局所発熱を防止できる。

[0049] さらに、本実施の形態1では、外部電極4中の空隙率、即ち、外部電極4中にしめる空隙4aの比率が30〜70体積%とされていることが好ましい。これにより、アクチュエータの伸縮によって生じる応力を柔軟に受けることができる。つまり、外部電極4中の空隙率が30体積%より小さい場合においては、外部電極4がアクチュエータの伸縮によって生じる応力に耐えきれずに、外部電極4が断線してしまう可能性がある。一方で、外部電極4中の空隙率が70体積%より大きい場合には外部電極4の抵抗値が大きくなってしまい、大電流を流した際に外部電極4が局所発熱を起こし、断線してしまう可能性がある。

- [0050] また、本実施の形態1では、外部電極4を構成するガラス成分の軟化点が、外部電極4を構成する導電材の融点以下とされている。これは、外部電極4の焼き付け温度を導電材の融点以下で且つガラス成分の軟化点以上の温度にするためである。これにより、ガラス成分の軟化点以上で且つ導電材の融点以下の温度で焼き付けを行うことができるため、導電材の凝集を防ぎ、多孔質体とでき、十分な接合強度で焼き付けを行うことができる。
- [0051] また、本実施の形態1では、外部電極4を構成するガラス成分が非晶質とされている。これによって、アクチュエータの伸縮によって生じる応力を外部電極4が吸収することができ、クラック等の発生を防ぐことができる。
- [0052] また、本実施の形態1では、外部電極4の厚みが積層体10を構成する圧電体1の厚みよりも薄くされていることが望ましい。これにより、外部電極4が積層体10の積層方向に対して適度の強度を有し、アクチュエータが伸縮した際に外部電極4と内部電極2の接点における負荷の増大を防止でき、接点不良を防止できる。
- [0053] 本発明の積層型圧電素子の製法について説明する。まず、PZT等の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DBP(フタル酸ジオチル)、DOP(フタル酸ジブチル)等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体1となるセラミックグリーンシートを作製する。
- [0054] 次に、銀-パラジウム粉末にバインダー、可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1〜40  $\mu$  mの厚みに印刷する。
- [0055] そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、900〜1200℃で焼成することによって積層体10が作製される。
- [0056] 尚、積層体10は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体10を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。
- [0057] その後、図3Aに示すように、ダイシング装置等により積層体10の側面に一層おき

に溝を形成する。

- [0058] さらに、粒径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の銀粉末を $80\sim 97$ 体積%と、残部が粒径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ でケイ素を主成分とする軟化点が $450\sim 800^{\circ}\text{C}$ のガラス粉末 $3\sim 20$ 体積%からなる混合物に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製する。この銀ガラス導電性ペーストをシート状に成形し、乾燥させる(溶媒を飛散させる)。シート21の生密度は $6\sim 9\text{g}/\text{cm}^3$ に制御する。このシート21を、図3Bに示すように、溝が形成された積層体10の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点( $965^{\circ}\text{C}$ )以下の温度で、且つ焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ )の $4/5$ 以下の温度で焼き付けを行う。これにより、図3Cに示すように、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート21中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4が形成される。

また、外部電極の焼き付け温度( $^{\circ}\text{C}$ )が積層体の焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ )の $4/5$ 以下の温度であると、外部電極を構成するガラス成分の積層体への拡散量を適量とでき、積層体と外部電極の接合強度低下を防止できる。

- [0059] 特に、3次元網目構造の外部電極4を形成するには、シート21の生密度を $6\sim 9\text{g}/\text{cm}^3$ に制御することが重要である。シート21の生密度はアルキメデス法により測定できる。特に、外部電極4の空隙率を $30\sim 70\%$ とするためには、生密度を $6.2\sim 7.0\text{g}/\text{cm}^3$ とすることが望ましい。
- [0060] この銀ガラス導電性ペーストの焼き付けの際に、外部電極4中に空隙4aが形成されるとともに、銀ガラス導電性ペースト中の銀が内部電極2中の銀-パラジウム合金と拡散接合し、ネック部4bが形成され、また、該外部電極4が積層体側面に部分的に接合される。ネック部4bは、内部電極2からPdが拡散し、銀-パラジウム合金を形成している。
- [0061] なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、 $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ が望ましい。この範囲に設定すると、有効なネック部4bが形成され、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極2が拡散接合され、また、外部電極4中の空隙が有効に残存し、さらには、外部電極4と積層体10側面とが部分的に接合される。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

- [0062] 焼き付け温度が700℃より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極4が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極4のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができずに外部電極4が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。
- [0063] 一方、焼き付け温度が550℃よりも低い場合には、内部電極2端部と外部電極4の間で十分に拡散接合がなされないために、ネック部4bが形成されず、駆動時に内部電極2と外部電極4の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。
- [0064] なお、銀ガラス導電性ペーストのシート21の厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータの伸縮に追従するという点から、50  $\mu$ m以下がよい。
- [0065] 銀ガラス導電性ペースト21中の銀粉末を80～97体積%、残部のガラス粉末を3～20体積%としたのは、銀粉末が80体積%より少ない場合には、相対的にガラス成分が多くなり、焼き付けを行った際に、外部電極4中に有効的に空隙4aを形成することや該外部電極4を積層体10側面に部分的に接合することができず、一方、銀粉末が97体積%より多い場合には、相対的にガラス成分が少なくなり外部電極4と積層体10との接合強度が弱くなり、アクチュエータを駆動中に外部電極4が積層体10から剥離してしまう恐れがあるためである。
- [0066] また、外部電極4を構成するガラス成分は、シリカガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリけい酸ガラス、アルミノほうけい酸塩ガラス、ほうけい酸塩ガラス、アルミノけい酸塩ガラス、ほう酸塩ガラス、りん酸塩ガラス等を用いる。
- [0067] 例えば、ほうけい酸塩ガラスとしては、 $\text{SiO}_2$  40～70質量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2～30質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～20質量%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ のようなアルカリ土類金属酸化物を総量で0～10質量%、アルカリ金属酸化物0～10質量%含有するものを使用することができる。また、上記ほうけい酸塩ガラスに、5～30質量%の $\text{ZnO}$ を含むようなガラスとしても構わない。 $\text{ZnO}$ は、ほうけい酸塩ガラスの作業温度を低下させる効果がある。

- [0068] また、りん酸塩ガラスとしては、 $P_2O_5$  40～80質量%、 $Al_2O_3$  0～30質量%、 $B_2O_3$  0～30質量%、 $ZnO$  0～30質量%、アルカリ土類金属酸化物0～30質量%、アルカリ金属酸化物0～10質量%を含むようなガラスを使用することができる。
- [0069] また、鉛ガラスとしては、 $PbO$  0～80質量%、 $SiO_2$  0～40質量%、 $Bi_2O_3$  0～30質量%、 $Al_2O_3$  0～20質量%、 $ZnO$  0～30質量%、アルカリ土類金属酸化物0～30質量%、アルカリ金属酸化物0～10質量%を含むようなガラスを使用することができる。
- [0070] 次に、外部電極4を形成した積層体10をシリコンゴム溶液に浸漬するとともに、シリコンゴム溶液を真空脱気することにより、積層体10の溝内部にシリコンゴムを充填し、その後シリコンゴム溶液から積層体10を引き上げ、積層体10の側面にシリコンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び積層体10の側面にコーティングした前記シリコンゴムを硬化させる。
- [0071] その後、外部電極4にリード線6を接続することにより本発明の積層型圧電素子が完成する。
- [0072] そして、リード線6を介して一対の外部電極4に0.1～3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体10を分極処理することによって、製品としての積層型圧電アクチュエータが完成する。この積層型圧電アクチュエータのリード線6を外部の電圧供給部に接続し、リード線6及び外部電極4を介して内部電極2に電圧を印加させれば、各圧電体1は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。
- [0073] 以上のように構成された積層型圧電素子は、銀を主成分とした導電材とガラスを含有し、且つ3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4が部分的に積層体10側面に接続されているため、アクチュエータを高電界下、連続で駆動させた場合でも、外部電極4が駆動時に発生する応力を十分に吸収できる。従って、外部電極4と内部電極2の間にスパークを起こしたり、外部電極4が断線したりするといった問題が生じることを防ぐことができ、高信頼性のアクチュエータを提供することができる。
- [0074] また、本実施の形態1では、内部電極2の含有する金属成分が、Agを主成分とし、PdおよびPt族金属のうち1種以上を15重量%以下含有することが好ましい。内部電



極2の含有するPdおよびPt族金属の含有量を15重量%以下とすることにより、内部電極2と外部電極4の組成差を小さくすることができるので、内部電極2と外部電極4間の金属の相互拡散が良好となり、内部電極2と外部電極4間の接合の信頼性を向上させ、耐久性を向上させることができる。また、内部電極2には、積層体10と略同一の組成の粉末を適宜含有させることにより、積層体10中の内部電極2の接合力を向上させることができる。

[0075] 本発明の積層型圧電素子はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。

[0076] また、上記例では、積層体10の対向する側面に外部電極4を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣設する側面に一对の外部電極を形成してもよい。

[0077] 実施の形態2.

本発明に係る実施の形態2の積層型圧電素子(積層型圧電アクチュエータ)は、実施の形態1の積層型圧電素子において、外部電極4と内部電極2とが以下のように構成されている。

[0078] 本実施の形態2の積層型圧電アクチュエータでは、外部電極4が銀を主成分とする導電材とガラスからなり、前記内部電極2が導電材と圧電材を含んでなる。

そして、内部電極2の導電材中の銀重量比率をX(%）、導電材と圧電材を含めた内部電極2中の銀重量比率をZ(%）、外部電極4中の銀重量比率をY(%）としたとき、各比率が、 $X \geq 85$ 、及び $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満たすように設定している。これは、以下の理由による。Xが85%未満であれば、必然的に内部電極2を構成するパラジウムの重量比率が増大するため、低コストで積層型圧電アクチュエータを製造できない。また、 $X/Y$ が0.9未満では、内部電極2中の銀の量が外部電極4中の銀の量に対して相対的に少なくなるため、外部電極4を焼き付ける際に、内部電極2と外部電極4に含まれている銀同士の相互拡散が少なくなり、内部電極2と外部電極4の接合強度が弱くなり、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下するためである。また、 $X/Y$ が1.1を超えると、外部電極4中の銀の量が内部電極2に対して相対的に少なくなるため、外部電極4を焼き付ける際に、内部電極2と外部電極4に含まれている銀

同士の相互拡散が少なくなり、内部電極2と外部電極4の接合強度が弱くなり、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下するためである。

[0079] これに対して、内部電極2の導電材中の銀重量比率を $X(\%)$ 、銀を主成分とした導電材とガラスからなる外部電極4中の銀重量比率を $Y(\%)$ としたとき、 $X \geq 85$ 、及び $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満たすと、内部電極2を構成する高価なパラジウムの使用量を抑制できるため、低コストで積層型圧電素子を製造することが可能になる。また、内部電極2中の銀重量比率 $X(\%)$ と外部電極4中の銀重量比率 $Y(\%)$ とがほぼ等しくなるため、外部電極4を焼き付ける際に、内部電極2と外部電極4に含まれている銀同士の相互拡散が促進され、内部電極2と外部電極4の強固な接合が可能になり、高電界、高圧下で長時間連続駆動させる場合においても、内部電極2と外部電極4を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。

[0080] さらに、内部電極2が導電材と圧電材からなり、内部電極2中の銀重量比率を $Z(\%)$ とすると、 $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たすことが望ましい。これは、以下の理由による。  $Z/Y$ が0.7未満では、内部電極2中の銀の量が外部電極4中の銀の量に対して相対的に少なくなるため、外部電極4より内部電極2の抵抗値が高くなるので、内部電極2に局所発熱が生じる。また、 $Z/Y$ が1.0を超えると、内部電極2中の圧電材が少なくなるため、内部電極2と圧電体1の界面の密着強度が弱くなり、内部電極2と圧電体1の界面で剥離が生じる。また、外部電極4中の銀の量が内部電極2に対して相対的に少なくなるので、内部電極2と外部電極4間の銀の相互拡散が少なくなり、内部電極2と外部電極4の接合強度が弱くなる場合がある。

[0081] 本実施の形態2では、実施の形態1において図2B, Cを用いて説明したように、外部電極4が積層体側面に露出した内部電極2の端部と拡散接合しており、内部電極2の導電材成分が外部電極4に拡散してネック部4bを形成することが望ましい。ネック部4bが存在しないと大電流を流して積層型圧電アクチュエータを高速で駆動させる際に、外部電極4と内部電極2の接点部分で局所発熱を起こしたり、スパーク等が生じる場合がある。

また、外部電極4が3次元網目構造をなす多孔質導電体からなるのが望ましい。外部電極4が3次元網目構造をなす多孔質導電体で構成されていなければ、外部電極

4はフレキシブル性を有しないため、積層型圧電アクチュエータの伸縮に追従できなくなるので、外部電極4の断線や外部電極4と内部電極2の接点不良が生じる場合がある。

[0082] さらに、実施の形態1で説明したように、本実施の形態2においても、外部電極4中の空隙率が30〜70体積%であることが望ましい。

[0083] さらに、外部電極4の圧電体1側表層部にガラスリッチ層が形成されていることが望ましい。これは、ガラスリッチ層が存在しないと、外部電極4中のガラス成分との接合が困難になるため、外部電極4が圧電体1との強固な接合が容易でなくなる可能性がある。

[0084] また、外部電極4を構成するガラスの軟化点(℃)が、内部電極2を構成する導電材の融点(℃)の4/5以下であることが望ましい。これは、外部電極4を構成するガラスの軟化点が、内部電極2を構成する導電材の融点の4/5を超えると、外部電極4を構成するガラスの軟化点と内部電極2を構成する導電材の融点と同程度の温度になるため、外部電極4を焼き付ける温度が必然的に内部電極2を構成する融点に近づくので、外部電極4の焼き付けの際に、内部電極2及び外部電極4の導電材が凝集して拡散接合を妨げたり、また、焼き付け温度を外部電極4のガラス成分が軟化するのに十分な温度に設定できないため、軟化したガラスによる十分な接合強度を得ることができない場合がある。

[0085] さらに、外部電極4を構成するガラスを非晶質にすることが望ましい。これは、結晶質のガラスでは、積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力を外部電極4が吸収できないので、クラック等が発生する場合がある。

またさらに、外部電極4の厚みが圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。これは、外部電極4の厚みが圧電体1の厚みよりも厚いと、外部電極4の強度が増大するため、積層体10が伸縮する際に、外部電極4と内部電極2の接合部の負荷が増大し、接点不良が生じる場合がある。

[0086] また、図2及び図3に示すように、積層体10の側面に形成された凹溝内に圧電体1よりもヤング率の低い絶縁体3が充填され、内部電極2と外部電極4が一層置きに絶縁されていることが望ましい。内部電極2間に挟まれた圧電体1は、隣り合う内部電極

2間に印加された電圧により伸縮するが、内部電極2に挟まれていない積層体10の側面付近の圧電体1には、内部電極2に電圧を印加しても伸縮しないので、内部電極2に電圧が印加される度に、圧縮応力や引張応力が発生する。これに対し、積層体10の側面に凹溝を形成し、この凹溝内に圧電体1よりもヤング率の低い絶縁体3を充填することにより、積層体10が伸縮した場合に積層体10の側面に発生する応力を、絶縁体3が伸縮することにより低減することが可能となり、これにより耐久性を改善することができる。

この時、前記凹溝に充填される絶縁体3のヤング率が圧電体1より大きいと、上記のように積層体10の側面付近に発生する応力を絶縁体3の伸縮で緩和できないので、積層型圧電素子の耐久性が低下する可能性がある。

[0087] また、コスト面から、内部電極2として低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いることが望ましいが、このためには、980℃以下程度で焼成可能な圧電体1を用いることが望ましく、この圧電体1を構成する材料は、 $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものが好ましい。即ち、銀-パラジウム合金の状態図から、パラジウムが5重量%の銀-パラジウム合金を用いる際には、980℃以下の温度で焼成可能な圧電体1としては、例えば、 $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものを用いることができる。

[0088] ここで、パラジウム5重量%の銀-パラジウム合金を内部電極2として用いた場合において、1100℃の温度で焼成してしまうと、焼成温度が内部電極2構成する導電材（銀-パラジウム合金）の融点を超えてしまい、内部電極2の導電材が凝集してしまい、デラミネーションが発生するといった問題が生じてしまう。即ち、内部電極2の導電材に低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いるためには、圧電体1の焼成温度を980℃以下程度に下げる必要がある。

[0089] 外部電極4は、導電材87〜99.5重量%と、ガラス粉末0.5〜13重量%からなり、微量のガラスが導電材中に分散している。この外部電極4は、積層体10の側面に部分的に接合している。即ち、積層体10の側面に露出した内部電極2の端部とは内部

電極2中の導電材と外部電極4中の導電材が拡散接合しており、積層体10の圧電体1の側面とは、主に外部電極4中のガラス成分を介して接合している。つまり、圧電体1の側面とは外部電極4中の導電材とガラスの混合物が部分的に接合し、圧電体1の側面と外部電極4との間には空隙4aが形成されている。また、外部電極4中にも空隙4aが多数形成され、これにより、外部電極4が多孔質導電体から構成されている。空隙4aの形状は、導電材とガラスの焼き付け前の形状が比較的そのまま残存する複雑な形状である。

[0090] また、外部電極4は、積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するために、外部電極4の導電材はヤング率の低い銀、若しくは銀を主成分とした合金からなることが望ましく、また、外部電極4全体としては、フレキシブルな3次元網目構造をなす多孔質導体で形成されていることが望ましい。

[0091] 本発明に係る実施の形態2の積層型圧電アクチュエータは、実施の形態1の積層型圧電アクチュエータと同様に製造することができる。

[0092] まず、実施の形態1と同様にして、積層体10を作製する。

ここで、コスト面から、内部電極2を形成する銀-パラジウム合金としては、低パラジウム比率のものが望ましく、特に、パラジウム比率が10重量%以下のものがより好ましい。このためには、圧電体1が980℃以下で焼成できる材料であることが望ましく、例えば、 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させた材料を圧電体1に用いればよい。また、内部電極を構成する銀-パラジウムは、銀とパラジウムの合金粉末を用いても、銀粉末とパラジウム粉末の混合物を用いても良い。なお、銀粉末とパラジウム粉末の混合物を用いた場合においても、焼成時に銀-パラジウムの合金が形成される。

[0093] また、内部電極2を形成するための導電性ペーストに添加する圧電材(圧電セラミックスの仮焼粉末)の比率は、内部電極2と圧電体1の接合強度を強固なものにし、また、内部電極2の抵抗値を十分低くするので、焼成後の内部電極2中に導電材が75〜93重量%、残部の圧電材が7〜25重量%含まれることが望ましい。

[0094] 尚、積層体10は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複

数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる積層体10を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

積層体10を作製した後、図3Aに示すように、ダイシング装置等により積層体10の側面に一層おきに凹溝を形成する。

[0095] さらに、粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の銀粉末を87～99.5重量%と、残部が粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ でケイ素を主成分とする軟化点が450～800℃のガラス粉末0.5～13重量%からなる混合物に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これを成形し、乾燥した(溶媒を飛散させた)シート21の生密度を6～9g/cm<sup>3</sup>に制御し、このシート21を、図3Bに示すように、溝が形成された積層体10の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点以下の温度で焼き付けを行うことにより、外部電極4を形成することができる。

[0096] また、図3Cに示すように、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート21中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4を形成することも可能であり、特に、3次元網目構造の外部電極4を形成するには、シート21の生密度を6～9g/cm<sup>3</sup>に制御し、さらに、外部電極4の空隙率を30～70%とするためには、生密度を6.2～7.0g/cm<sup>3</sup>とすることが望ましい。シート21の生密度はアルキメデス法により測定できる。

[0097] この銀ガラスペーストの焼き付けによって、外部電極4中に空隙4aが形成されるとともに、銀ガラスペースト中の銀が内部電極2中の銀-パラジウム合金と拡散接合し、ネック部4bが形成されてもよく、外部電極4が積層体10側面に部分的に接合される。ネック部4bでは、内部電極2の銀-パラジウム合金と外部電極4の銀が相互拡散するので、内部電極2から拡散したパラジウムは一般的な分析手法(例えば、EPMA、EDS等)で検出できる。

なお、前記銀ガラスペーストの焼き付け温度は、ネック部4bを有効に形成するために実施の形態1で説明した範囲に設定することが好ましい。

[0098] また、銀ガラスペーストのシート21の厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、積層型圧電アクチュエータの伸縮に追従するためにも、50  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0099] 銀ガラス導電性ペースト21中の銀粉末を87～99.5重量%、残部のガラス粉末を0.5～13重量%としたのは、銀粉末が87重量%より少ない場合には、相対的にガラス成分が多くなり、焼き付けを行った際に、外部電極4中に有効的に空隙4aを形成することや該外部電極4と積層体10側面とを部分的に接合することができず、一方、銀粉末が97体積%99.5重量%より多い場合には、相対的にガラス成分が少なくなり外部電極4と積層体10との接合強度が弱くなり、積層型圧電アクチュエータの駆動中に外部電極4が積層体10から剥離してしまう可能性があるからである。

[0100] また、外部電極4を構成するガラス成分は、シリカガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリけい酸ガラス、アルミノほうけい酸塩ガラス、ほうけい酸塩ガラス、アルミノけい酸塩ガラス、ほう酸塩ガラス、りん酸塩ガラス、鉛ガラス等を用いる。

例えば、ほうけい酸塩ガラスとしては、 $\text{SiO}_2$  40～70重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2～30重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～20重量%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ のようなアルカリ土類金属酸化物を総量で0～10重量%、アルカリ金属酸化物0～10重量%含有するものを使用することができる。また、上記ほうけい酸塩ガラスに、5～30重量%の $\text{ZnO}$ を含むようなガラスとしても構わない。 $\text{ZnO}$ は、ほうけい酸塩ガラスの作業温度を低下させる効果がある。

[0101] また、りん酸塩ガラスとしては、 $\text{P}_2\text{O}_5$  40～80重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～30重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～30重量%、 $\text{ZnO}$  0～30重量%、アルカリ土類金属酸化物0～30重量%、アルカリ金属酸化物0～10重量%を含むようなガラスを使用することができる。

また、鉛ガラスとしては、 $\text{PbO}$  0～80重量%、 $\text{SiO}_2$  0～40重量%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0～30重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～20重量%、 $\text{ZnO}$  0～30重量%、アルカリ土類金属酸化物0～30重量%、アルカリ金属酸化物0～10重量%を含むようなガラスを使用することができる。

[0102] 以下、実施の形態1と同様にして、実施の形態2の積層型圧電アクチュエータは、製造できる。

すなわち、外部電極4を形成した積層体10をシリコーンゴム溶液に浸漬して真空脱気することにより、積層体10の溝内部にシリコーンゴムを充填して、シリコーンゴムを硬化させる。

そして、外部電極4にリード線6を接続して、リード線6を介して一対の外部電極4に0.1～3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体10を分極処理する。これで、例えば

、エンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する積層型圧電アクチュエータが完成する。

[0103] 実施の形態3.

本発明に係る実施の形態3の積層型圧電素子(積層型圧電アクチュエータ)は、図1A, B等に示す素子において、内部電極2が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種を含む導電材からなり、また、外部電極4が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極4との接続部近傍の内部電極2中の導電材の銀比率が、積層体10内部の内部電極2中の導電材の銀比率よりも大きくなっていることを特徴としている。

[0104] このように、外部電極4との接続部近傍の内部電極2の導電材中の銀比率を積層体10内部の内部電極2の導電材中の銀比率よりも大きくすることにより、外部電極4導電材の主成分である銀と、内部電極2導電材中の銀の濃度を近くすることができるため、銀の相互拡散により、外部電極4と内部電極2の接合が確実なものとなる。

[0105] つまり、外部電極4との接続部近傍の内部電極2を構成する導電材中の銀の濃度と外部電極4中の銀の濃度がほぼ等しくなるため、前記外部電極4を前記積層体10に焼き付ける際に、前記外部電極4中の銀と前記内部電極2中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極2と前記外部電極4の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間連続駆動させる場合においても、前記外部電極4と前記内部電極2を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。

[0106] さらに、内部電極2導電材中の銀比率が、外部電極4に近づくに従い、次第に大きくなっていることが望ましい。このことにより内部電極2導電材において、連続的に銀の濃度勾配が形成されるため、安定的な内部電極2および内部電極2と外部電極4の接合を確立することができる。

[0107] さらに、外部電極4と内部電極2がネック部4bを介して拡散接合していることが望ましい。このことにより、アクチュエータに大電流を流して高速で駆動させる場合においても、内部電極2と外部電極4の接合部分に大電流に耐えうるネック部4bが形成されているため、該接点部でのスパークや断線を防ぐことができる。また、該ネック部を介して内部電極2と外部電極4とが拡散接合をしているため、内部電極2と外部電極4と



の接合部で明確な組成境界がなく、信頼性の高い接合部を形成することができる。  
なお、前記ネック部4bとは内部電極2の導電材と外部電極4の導電材が相互拡散して形成された部分のことをいう。

[0108] さらに、内部電極2導電材中の銀比率を85重量%以上とすることにより、内部電極2中の銀の濃度を高くすることができ、銀の拡散接合による外部電極4との接続を確実なものにすることができる。また、内部電極2の導電材中の銀比率を85重量%以上とすることにより、高価なパラジウムや白金などの使用量を抑制できるため、安価な積層型圧電素子を製造することが可能になる。一方、内部電極2の導電材中の銀比率が85重量%未満の場合においては、必然的に高価なパラジウムや白金の使用量が增大するため、安価な積層型圧電素子を製造することができなくなり、また、内部電極2の導電材中の銀の濃度が低くなるため、外部電極4との接合が不確かなものになってしまう。なお、内部電極2導電材中の銀比率とは、内部電極2導電材中の銀比率が変化しない積層体10内部で外部電極4との接合部から1mm以上離れたところでの銀比率を指す。

[0109] さらに、外部電極4の圧電体1側表層部にガラスリッチ層を設けることが望ましい。このように、外部電極4中のガラス成分を圧電体1との接合界面に多く存在させることにより、外部電極4と積層体10側面との接合強度を向上させることができる。

[0110] さらに、外部電極4中のガラス成分が実質的に外部電極4厚みの積層体10表層側の80%以下に存在していることが望ましい。これにより、積層体10との接合を担うガラス成分が圧電体1側の表層部に存在するため、外部電極4と積層体10との強い接合が可能となり、一方で、外部電極4の大気側表層部には実質的に銀を主成分とする導電材しか存在せず、リード線等を前記外部電極4に半田にて接続固定する際においても、半田濡れ性の良好な外部電極4表面を提供することができる。

[0111] さらに、外部電極4中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことが望ましい。即ち、外部電極4中のガラス成分に圧電体1との接合強度が高い酸化鉛若しくは酸化ビスマスを含有することにより、外部電極4と圧電体との接合を強固なものにすることができる。一方で、外部電極4中のガラス成分に酸化鉛若しくは酸化ビスマスを含有しない場合においては、駆動時に外部電極4が積層体10側面から剥離すると

いった問題が生じる可能性がある。

[0112] また、コスト面から、内部電極2として低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いることが望ましいが、このためには、980℃以下程度で焼成可能な圧電体1を用いることが望ましく、この圧電体1を構成する材料は、 $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものが好ましい。即ち、銀-パラジウム合金の状態図から、パラジウムが5重量%の銀-パラジウム合金を用いる際には、980℃以下の温度で焼成可能な圧電体1としては、例えば、 $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものを用いることができる。

[0113] ここで、パラジウム5重量%の銀-パラジウム合金を内部電極2として用いた場合において、1100℃の温度で焼成してしまうと、焼成温度が内部電極2構成する導電材（銀-パラジウム合金）の融点を超過してしまい、内部電極2の導電材が凝集してしまい、デラミネーションが発生するといった問題が生じてしまう。即ち、内部電極2の導電材に低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いるためには、圧電体1の焼成温度を980℃以下程度に下げる必要がある。

[0114] 外部電極4は銀を主成分とする導電材80〜99.5重量%と、酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種を含むガラス成分0.5〜13重量%からなり、該ガラス成分は実質的に外部電極4厚みの積層体10表層側の80%以下にしか存在していない。また、前述の外部電極4は、積層体10の側面に露出した内部電極2の端部とは内部電極2中の導電材と外部電極4中の導電材が拡散接合しており、積層体10の圧電体1の側面とは主に外部電極4中のガラス成分を介して接合している。

[0115] 次に、本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータの製法を説明する。

本製造方法では、実施の形態2と同様にして、積層体10を作製して、図3Aに示すように、ダイシング装置等により積層体10の側面に一層おきに凹溝を形成する。

[0116] 次に、外部電極4を以下のようにして形成する。

まず、粒径0.1〜10 $\mu\text{m}$ の銀粉末を87〜99.5重量%と、残部が粒径0.1〜10

$\mu\text{m}$ で酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種以上を含むガラス粉末0.5〜13重量%からなる混合物に、バインダーを加えて下層用銀ガラスペーストを作製する。さらに、粒径0.1〜10  $\mu\text{m}$ の銀粉末にバインダーを加えて上層用銀ペーストを作製する。

[0117] そして、離型処理したフィルム上に、5〜40  $\mu\text{m}$ の厚みで下層用銀ガラスペースト21aをスクリーン印刷し、乾燥後、その上に5〜40  $\mu\text{m}$ の厚みで上層用銀ペースト21bをスクリーン印刷する。さらに乾燥後、離型フィルムよりペーストシート21を剥離し、このペーストシート21を図3(b)に示すように、溝が形成された積層体10の外部電極4形成面に下層用銀ガラスペーストが積層体10側になるように転写し、下層用銀ガラスペーストに含まれるガラス成分の軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点以下の温度で焼き付けを行うことにより、図3(c)に示すようにネック部4bを形成した外部電極4を形成することができる。

[0118] なお、内部電極2導電材中の銀比率を、有効的に外部電極4に近づくに従い次第に大きくするためには、外部電極4の焼き付けパターンを式1に示す温度の指数関数Yで表した場合において、Yを時間(単位分)で積分した値が1000以上、望ましくは1800〜4000であることが望ましい。

$$(\text{式}1) \quad Y = \exp((T + 273) / 273) \quad [T \text{の単位は}^{\circ}\text{C}]$$

[0119] このように、Yを時間(分)で積分した値を1800〜4000にすることにより、有効的に内部電極2導電材中の銀比率を、外部電極4に近づくにつれ次第に大きくし、また、外部電極4と内部電極2との接合部にネック部4bを形成し、さらに、外部電極4の積層体10表層側にガラスリッチ層を形成することができる。

[0120] このようにガラス成分を含む下層用銀ガラスペーストとガラス成分を含まない上層用銀ペーストからなるペーストシート21を下層用銀ガラスペーストが積層体10側になるように焼き付けを行うことにより、外部電極4の積層体10表層側にガラスリッチ層を設けることができる。また、前述のペーストシート21を形成する下層用銀ガラスペーストと上層用銀ペーストの厚みを制御することにより、外部電極4中のガラス成分を実質的に外部電極4厚みの積層体10表層側の80%以下に存在させることができる。さらに、前記焼き付けによりネック部4bが形成され、ネック部4bでは、内部電極2の銀-

パラジウム合金と外部電極4の銀が相互拡散するので、内部電極2から拡散したパラジウムは一般的な分析手法(例えば、EPMA、EDS等)で検出できる。

- [0121] なお、外部電極4の形成方法は、上述の方法に限定されるものではなく、直接積層体10側面の外部電極4形成面に印刷しても構わない。さらに、上述の方法では、1回の焼き付けで外部電極4を形成したが、下層用銀ガラスペーストを転写若しくは印刷した後、焼き付けを行い、その後、上層用銀ペーストを転写若しくは印刷した後、焼き付けを行って、即ち2回の焼き付けで外部電極4を形成しても良い。

また、外部電極4の厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータ本体である積層体の伸縮に追従するためにも、 $50\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

- [0122] 下層用銀ガラスペースト中の銀粉末を80〜99.5重量%、残部のガラス粉末を0.5〜13重量%としたのは、銀粉末が80重量%より少ない場合には、外部電極4の比抵抗が大きくなってしまい、大電流を流して高速で駆動させる場合において、該外部電極4で局所発熱を起こす可能性があり、一方で、銀粉末が99.5重量%よりも多い場合には、相対的にガラス成分が少なくなり、外部電極4と積層体10との接合強度が弱くなってしまい、駆動中に外部電極4が積層体10から剥離してしまうといった問題が生じる可能性がある。

- [0123] また、上層用銀ペーストにはガラス成分は含まれていない。これは、リード線6を半田により外部電極4に接続固定する場合において、ガラス成分が外部電極4の大気側表層部分に存在していると、著しく半田の濡れ性が低下し、リード線6の外部電極4への接合強度が低下し、駆動中に該リード線6が外れてしまう恐れがあるからである。

また、下層用銀ガラスペーストのガラス成分に、酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種を含有させることにより、積層体10との接合強度を向上させることができる。

- [0124] 以下、実施の形態1等と同様にして、実施の形態2の積層型圧電アクチュエータは、製造できる。

すなわち、外部電極4を形成した積層体10をシリコーンゴム溶液に浸漬して真空脱気することにより、積層体10の溝内部にシリコーンゴムを充填して、シリコーンゴムを

硬化させる。

そして、外部電極4にリード線6を接続して、リード線6を介して一对の外部電極4に0.1〜3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体10を分極処理する。これで、例えば、エンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する積層型圧電アクチュエータが完成する。

- [0125] 以上説明した実施の形態1〜3において、圧電体1は、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （以下PZTと略す）、或いはチタン酸バリウム $\text{BaTiO}_3$ を主成分とする圧電セラミックス材料等で形成されている。この圧電セラミックスは、その圧電特性を示す圧電歪み定数 $d_{33}$ が高いものが望ましい。
- [0126] また、実施の形態1〜3において、圧電体1の厚み、つまり内部電極2間の距離は50〜250 $\mu\text{m}$ が望ましい。これにより、積層型圧電アクチュエータは電圧を印加してより大きな変位量を得るために積層数を増加させたとしても、アクチュエータの小型化、低背化ができるとともに、圧電体1の絶縁破壊を防止できる。
- [0127] さらに、本実施の形態1〜3では、図4に示すように、外部電極4の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板7bが埋設された導電性接着剤7aからなる導電性補助部材7を形成してもよい。この場合、外部電極4の外面に導電性補助部材7を設けることによりアクチュエータに大電流を投入し、高速で駆動させる場合においても、大電流を導電性補助部材7に流すことができ、外部電極4に流れる電流を低減できる。このことから、外部電極4が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらには、導電性接着剤7a中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板7bを埋設すると、導電性接着剤7aにクラックが生じるのを防ぐことができる。
- また、外部電極4の外面にメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を使用しない場合には、積層体10の伸縮による応力が外部電極4に直接作用することにより、駆動中の疲労によって外部電極4が積層体10の側面から剥離しやすくなる可能性がある。
- [0128] 金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものをいう。
- [0129] ここで、導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ま

しい。これは、ポリイミド樹脂を使用することにより、積層体10を高温下で駆動させる際にも、比較的高い耐熱性を有するポリイミド樹脂を使用することによって、導電性接着剤が高い接着強度を維持しやすい。

また、前記導電性補助部材7を構成する導電性接着剤7aは比抵抗の低い銀粉末を分散させたポリイミド樹脂からなることがさらに望ましい。これは、導電性粒子に比較的低抵抗値の低い銀粉末を使用することによって、導電性接着剤における局所発熱を抑制しやすいからである。

さらに、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができ、該導電性接着剤7aのせん断強度をより高めることができるためである。

[0130] 実施の形態4.

図5は、本発明に係る実施の形態4の噴射装置を示すもので、本発明に係る圧電アクチュエータを使用して構成されている。図5において符号31は収納容器を示している。この収納容器31の一端には噴射孔33が設けられ、また収納容器31内には、噴射孔33を開閉することができるニードルバルブ35が収容されている。

[0131] 噴射孔33には燃料通路37が連通可能に設けられ、この燃料通路37は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路37に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ35が噴射孔33を開放すると、燃料通路37に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

[0132] また、ニードルバルブ35の上端部は直径が大きくなっており、収納容器31に形成されたシリンダ39と摺動可能なピストン41となっている。そして、収納容器31内には、上記した圧電アクチュエータ43が収納されている。

ここで、圧電アクチュエータ43は、本発明に係る圧電アクチュエータである。

[0133] このような噴射装置では、圧電アクチュエータ43が電圧を印加されて伸長すると、ピストン41が押圧され、ニードルバルブ35が噴射孔33を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ43が収縮し、皿バネ45

がピストン41を押し返し、噴射孔33が燃料通路37と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

このような噴射装置では、実施の形態1〜3で説明したように、積層型圧電素子において外部電極と内部電極との断線を抑制でき、耐久性を大幅に向上できるため、噴射装置の耐久性をも向上できる。

### 実施例 1

- [0134] 実施例1として、まず、積層体を作製した。圧電体は厚み $150\mu\text{m}$ のPZTで形成し、内部電極は厚み $3\mu\text{m}$ の銀-パラジウム合金(Pd 10重量%含有)によって形成し、圧電体及び内部電極の各々の積層数は300層とした。なお、焼成温度は $1000^{\circ}\text{C}$ であった。
- [0135] その後、図3Aに示すように、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ $50\mu\text{m}$ 、幅 $50\mu\text{m}$ の溝を形成した。
- [0136] 次に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のフレーク状の銀粉末を90体積%と、残部が平均粒径 $2\mu\text{m}$ のケイ素を主成分とする軟化点が $640^{\circ}\text{C}$ の非晶質のガラス粉末10体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計重量100質量部に対して8質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。
- [0137] 次に、図3Bに示すように、前記銀ガラスペーストのシートを積層体の外部電極面に転写し、 $650^{\circ}\text{C}$ で30分焼き付けを行い、図3Cに示すように、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極を形成した。なお、この時の外部電極の空隙率は、外部電極の断面写真を画像解析装置を用いて測定したところ40%であった。また、分析電子顕微鏡(EPMA)により測定したところ、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極中の銀-パラジウム合金が互いに拡散し、接合され、内部電極との接合部に、内部電極からパラジウムが拡散したネック部が形成されていた。さらに、外部電極の断面写真により測定したところ、外部電極と積層体側面の接合部分は、約50%であった。

- [0138] その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して3kV/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電アクチュエータを作製した。
- [0139] 得られた積層型圧電アクチュエータに170Vの直流電圧を印加した結果、積層方向に45  $\mu$ mの変位量が得られた。さらに、このアクチュエータに室温で0～+170Vの交流電圧を150Hzの周波数にて印加し駆動試験を行った結果、2×10<sup>8</sup>サイクルまで駆動したところ45  $\mu$ mの変位量が得られ、外部電極の異常は見られなかった。また、銀ガラス導電性ペーストの生密度を変化させ、外部電極の空隙率が30体積%、70体積%の外部電極を形成した以外は、上記と同様にして積層型圧電アクチュエータを作製し、評価したところ、2×10<sup>8</sup>サイクルまで駆動したところ45  $\mu$ mの変位量が得られ、外部電極の異常は見られなかった。
- [0140] 比較例1.

銀ガラス導電性ペーストを、積層体の側面に塗布し乾燥し(生密度9.1g/cm<sup>3</sup>)、焼き付け温度を820℃に変更した以外は実施例と同様の構成の積層型圧電アクチュエータを作製した。この時の外部電極は3次元網目構造をなしておらず、ほぼバルク体であり、空隙率は10%で、球形状のボイドを有し、積層体側面とは全面で接合されていた。

- [0141] 得られた積層型圧電アクチュエータに、実施例と同様に、室温で0～+170Vの交流電圧を150Hzの周波数にて印加し駆動試験を行った結果、5×10<sup>6</sup>サイクルで外部電極が断線し、スパークが生じてしまった。

## 実施例 2

- [0142] 実施例2として、本発明の積層型圧電素子を以下のようにして作製した。

まず、PZTを主成分とする圧電セラミックスの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み150  $\mu$ mの圧電体1になるセラミックグリーンシートを作製した。

このグリーンシートの片面に、銀の重量比率X(%)が85～95重量%になるようにパラジウムを混合させた銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストをスクリーン印刷法により3  $\mu$ m厚みで形成し、前記セラミックグリーンシートを300枚積層し



、980～1100℃で焼成して図1の積層体10を得た。

[0143] 次に、図3Aに示すように、ダイシング装置により積層体10側面の内部電極2の端部に一層おきに深さ50  $\mu$  m、幅50  $\mu$  mの溝を形成した。

次に、平均粒径2  $\mu$  mのフレーク状の銀粉末を銀の重量比率Y(%)が84～97重量%になるように平均粒径2  $\mu$  mのケイ素を主成分とする軟化点が640℃の非晶質のガラス粉末を混合させ、さらに、銀粉末とガラス粉末の合計重量100重量部に対して8重量部のバインダーを添加し、混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このように作製した銀ガラスペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た後に、前記銀ガラス導電ペーストのシートを積層体10の対向する一対の側面に転写し、650℃で30分焼き付けを行い、外部電極4を形成した。

[0144] また、内部電極2と外部電極4の接合部には、内部電極2中の銀-パラジウム合金と外部電極4中の銀ガラス導電性ペースト中の銀が互いに拡散したネック部4bが形成されており、このネック部4bをEPMAにより分析を行ったところ、内部電極2からパラジウムが拡散していることが確認された。

[0145] また、上記で形成された外部電極4の空隙率は、外部電極4の断面写真により空隙率は40%であった。さらに、外部電極4の断面写真により測定したところ、外部電極4と積層体10側面の接合部分は、約50%であった。また、外部電極4の圧電体側表面層部には銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分が偏在したガラスリッチ層が形成されていた。

その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して3kV/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電アクチュエータを作製した。

[0146] 上記の製法を用いて作製された本発明の積層型圧電アクチュエータにおいて、内部電極2導電材中の銀重量比率X(%)と外部電極中の銀重量比率Y(%)を $X \geq 85$ の範囲で形成し、 $X/Y$ の値と積層型圧電アクチュエータの駆動との関連を検証した。

また、比較例として、上記の $X/Y$ の値を $X/Y < 0.9$ 、または $X/Y > 1.1$ の範囲

で形成した試料を作製した。

- [0147] 上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に49  $\mu$ mの変位量が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータを室温で0～+185Vの交流電界を150Hzの周波数で印加して2×10<sup>8</sup>サイクルまで駆動試験を行った。結果は表1に示す通りである。

- [0148] [表1]

試料番号	内部電極中の 銀重量比率 X	外部電極中の 銀重量比率 Y	X / Y 値	評価結果 (2 × 10 <sup>8</sup> サイクル後)
1	9 5	9 7	0 . 9 8	異常なし
2	9 5	8 6 . 5	1 . 1	異常なし
3	8 8	9 7 . 5	0 . 9	異常なし
* 4	8 5	9 7	0 . 8 8	変位量が低下
* 5	9 5	8 4	1 . 1 3	変位量が低下

- [0149] この表1から、比較例である試料番号4は、X/Yの値が0.9未満であったために、内部電極2中の銀の量が外部電極4に対して相対的に少なくなり、また、内部電極2中の銀の量が少なくなることにより内部電極2の融点が高くなったので、内部電極2と外部電極4の間で銀の相互拡散が少なくなり、これによって、ネック部4bの強度が低下したために、積層型圧電アクチュエータを高速で連続駆動させた場合に、ネック部4bが積層体10の伸縮によって生じる応力で断線し、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなったため、駆動サイクルが増加するにつれて積層体10の変位量が低下するので、積層型圧電アクチュエータとしての耐久性が低下した。

- [0150] また、比較例である試料番号5は、X/Yの値が1.1を超えたために、外部電極4中の銀の量が内部電極2導電材中の銀の量に対して相対的に少なくなり、内部電極2と外部電極4間で銀の相互拡散が少なくなり、これによって上記と同様に、ネック部4bが積層体10の伸縮によって生じる応力で断線し、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなったため、駆動サイクルが増加するにつれて積層体10の変位量が低下するので、積層型圧電アクチュエータとしての耐久性が低下した。

- [0151] これらに対して、本発明の実施例である試料番号1～3では、 $X \geq 85$ において  $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$  の範囲内で形成された積層型圧電アクチュエータであったために、

内部電極2と外部電極4間で銀の相互拡散が促進され、内部電極2と外部電極4の接合が強固になったために、 $2 \times 10^8$ サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、また、 $2 \times 10^8$ サイクル後外部電極4にスパークや断線等の異常が生じることなく、積層型圧電アクチュエータとして優れた耐久性を有した。

### 実施例 3

[0152] 実施例3では、銀-パラジウム合金に圧電セラミックスの仮焼粉末を加えた導電性ペーストで形成された内部電極2を用いて作製された積層型圧電アクチュエータにおいて、導電材と圧電材を有する内部電極2の銀の重量比率をZ(%)として、外部電極4中の銀重量比率Y(%)と内部電極2中の銀重量比率Z(%)で積層型アクチュエータを形成し、Z/Yの値と積層型圧電アクチュエータの駆動との関連を検証した。製造方法は、実施例2と同様である。

[0153] 上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての試料において積層方向に $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータに対して、室温で0～+185Vの交流電界を150Hzの周波数で印加して $5 \times 10^8$ サイクルまで駆動試験を行った。結果は表2に示す通りである。

[0154] [表2]

試料 番号	内部電極中の 銀重量比率Z	外部電極中の 銀重量比率Y	Z / Y 値	評価結果 ( $5 \times 10^8$ サイクル後)
6	80	97	0.82	異常なし
7	86.5	86.8	1	異常なし
8	68.5	97.5	0.7	異常なし
9	90	84	1.07	変位量が低下
10	63	96	0.66	初期より変位量が低下

[0155] この表2から、試料番号9はZ/Yの値が1.0よりも大きいため、内部電極2中の圧電材が少なくなり、内部電極2と圧電体1の界面の密着強度が弱くなるので、駆動中に内部電極2と圧電体1の一部で剥離が生じ、一部の圧電体1に電圧を供給できなくなり、変位量が低下した。

また、試料番号10はZ/Yの値が0.7より小さいために、内部電極2中の銀の量が少なくなり、外部電極4と比較して内部電極2の抵抗値が高くなるので、高周波数で

連続駆動させた場合にその高い抵抗値による電圧降下により圧電体1に十分な電圧を供給できなくなり、変位量が低下した。

これに対して、試料番号6〜8では、 $5 \times 10^8$ サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、内部電極2と外部電極4との接点部の断線等の異常は生じなかった。

#### 実施例 4

- [0156] 本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

まず、実施例2と同様にして、図1の積層体10を作製し、図3Aに示すように、ダイシング装置により積層体10側面の内部電極2の端部に一層おきに深さ $50 \mu\text{m}$ 、幅 $50 \mu\text{m}$ の溝を形成した。

- [0157] 次に、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の銀粉末を80〜99.5重量%に、酸化鉛若しくは酸化ビスマス少なくとも1種を含む平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のガラス粉末を混合させ、さらに、バインダーを添加して、下層用銀ガラスペーストを作製した。同様に、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の銀粉末にバインダーを添加して上層用銀ガラスペーストを作製した。

- [0158] 次に、離型フィルム上に下層用銀ガラスペーストをスクリーン印刷により $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚みで印刷を行い、乾燥後、その上に上層用銀ガラスペーストをスクリーン印刷により $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚みで印刷を行った。前記ペーストを乾燥した後、離型フィルムより剥がして、ペーストシートを得た。その後、前記ペーストシートを積層体10側面の対向する一対の側面に下層用銀ガラスペーストが積層体10表層側になるよう転写紙、 $800^\circ\text{C}$ で30分焼き付けを行い、外部電極4を形成した。なお、このときの、式1のYを時間(分)で積分した値は、3240であった。

- [0159] 内部電極2を図2Bに示す線Xに沿ってEPMAにより元素の定量分析を行ったところ、外部電極4への接続部 $50 \mu\text{m}$ 手前から外部電極4への接続部に向けて、図5に示すように内部電極2導電材中の銀比率が徐々に増加していた。

また、内部電極2と外部電極4の接合部には、内部電極2中の銀-パラジウム合金と外部電極4中の銀が互いに拡散したネック部4bが形成されており、このネック部4bをEPMAにより分析を行ったところ、内部電極2からパラジウムが拡散していることが確認された。

[0160] また、外部電極4の圧電体側表層部にはガラス成分が偏在したガラスリッチ層が形成されていた。さらに、外部電極4に含まれるガラス成分は実質的に積層体10表層側の60%以下に存在していた。

その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して3kV/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電アクチュエータを作製した。

#### 実施例 5

[0161] 実施例5では、外部電極4を形成する導電性ペーストの種類及びその焼付け温度を変化させた以外は、実施例4と同様の製法を用いて数種の積層型圧電アクチュエータを作製した。得られた積層型圧電アクチュエータに対して、内部電極2導電材の外部電極4との接続部近傍での銀比率の、積層体10内部での銀比率に対する比を調べた。上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に49  $\mu$ mの変位が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータを室温で0〜+185Vの交流電界を150Hzの周波数で印加して $2 \times 10^8$ サイクルまで駆動試験を行った。結果は表3に示す通りである。

[0162] [表3]

試料番号	内部電極導電材中の銀比率 積層体内部 (1%)	外部電極接続 部近傍 (E%)	銀比率の比 (E/I)	評価結果 2×10 <sup>8</sup> サイクル後
1 1	9 5	9 8	1. 0 3	異常なし
1 2	8 5	9 5	1. 1 2	異常なし
* 1 3	9 5	9 5	1. 0 0	変位量の低下

[0163] この表3から、比較例である試料番号13は、内部電極2導電材の外部電極4との接続部近傍での銀比率の、積層体10内部での銀比率に対する比が1より大きくないために、即ち、外部電極4との接続部近傍での内部電極2導電材中の銀比率が、積層体10内部での内部電極2導電材中の銀比率に比べて大きくなっていないため、内部電極2と外部電極4との接点部分の接合強度が弱いために、駆動中に一部の内部電極2と外部電極4の接点部分が剥離し、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなり

、変特性が低下してしまっている。

- [0164] これに対して、本発明の実施例である試料番号11及び12は、外部電極4との接続部近傍での内部電極2導電材中の銀比率が、積層体10内部での内部電極2導電材中の銀比率に比べて大きいため、内部電極2と外部電極4との接合強度が高く、 $2 \times 10^8$ サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、また、 $2 \times 10^8$ サイクル後外部電極4にスパークや断線等の異常が生じることなく、積層型圧電アクチュエータとして優れた耐久性を有した。

### 実施例 6

- [0165] 実施例6では、外部電極4を形成する導電性ペーストの種類及びその焼付け温度を変化させて、さらに数種の積層型圧電アクチュエータを作製した。試料番号16は外部電極4の積層体10表層部にガラスリッチ層がないもの、試料番号17は外部電極4の厚みの積層体表層側の95%までガラス成分が存在しているものである。得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての試料において積層方向に $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータに対して、室温で0～+185Vの交流電界を150Hzの周波数で印加して $5 \times 10^8$ サイクルまで駆動試験を行った。結果は表4に示す通りである。

- [0166] [表4]

試料番号	ガラスリッチ層	ガラス成分の分布	評価結果 5 × 10 <sup>8</sup> サイクル後
1 4	あり	6 0 % 以下	異常なし
1 5	あり	8 0 % 以下	異常なし
* 1 6	なし	6 0 % 以下	変位量低下
* 1 7	あり	9 5 % 以下	リード線脱落

- [0167] この表4から、試料番号16は、外部電極4の積層体10表層部にガラスリッチ層が存在しないために、外部電極4の積層体10に対する接合強度が弱く、駆動中に外部電極4が積層体10から剥離してしまい、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなり、変位特性が低下してしまっている。また、試料番号17は、外部電極4厚みの積層体10表層側の95%までガラス成分が存在しているため、リード線6を接続固定している半田の外部電極4に対する接合強度が弱く、駆動中にリード線6が脱落してしまっている。

る。

これに対して、試料番号14及び15では、 $5 \times 10^8$ サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、内部電極2と外部電極4との接点部の断線等の異常は生じなかった。

#### 産業上の利用可能性

[0168] 本発明の積層型圧電素子は、圧電トランスに利用できる。また、本発明の積層型圧電素子は、自動車用燃料噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止用の駆動素子等に用いられる積層型圧電アクチュエータに利用できる。さらに、本発明の積層型圧電素子を用いることにより、自動車用燃料やインクジェットプリンタのインク等の噴射装置に利用できる。

## 請求の範囲

- [1] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子であって、  
前記外部電極が導電材とガラスを含有し、且つ3次元網目構造をなす多孔質導電体からなることを特徴とする積層型圧電素子。
- [2] 前記外部電極が前記第1の側面と前記第2の側面に、部分的に接合していることを特徴とする請求項1記載の積層型圧電素子。
- [3] 前記外部電極の導電材の主成分が銀である請求項1又は2に記載の積層型圧電素子。
- [4] 前記外部電極に含まれるガラスの軟化点が、前記外部電極を構成する導電材の融点以下であることを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [5] 前記内部電極の金属成分がAgを主成分とし、PdおよびPt族金属のうち1種以上を15重量%以下含有することを特徴とする請求項1乃至4のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [6] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子であって、  
前記内部電極と前記外部電極はそれぞれ銀を含み、  
前記内部電極における、導電材全体に対する銀重量比率をX(%)とし、  
前記外部電極における、導電材とガラスの総重量に対する銀の重量比率をY(%)としたとき、 $X \geq 85$ かつ $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満足するように、前記内部電極と前記外部電極の銀比率が設定されていることを特徴とする積層型圧電素子。
- [7] 前記内部電極は圧電材を含み、前記内部電極における前記圧電材を含む総重量に対する銀重量比率をZ(%)とするとき、 $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たすことを特徴とす

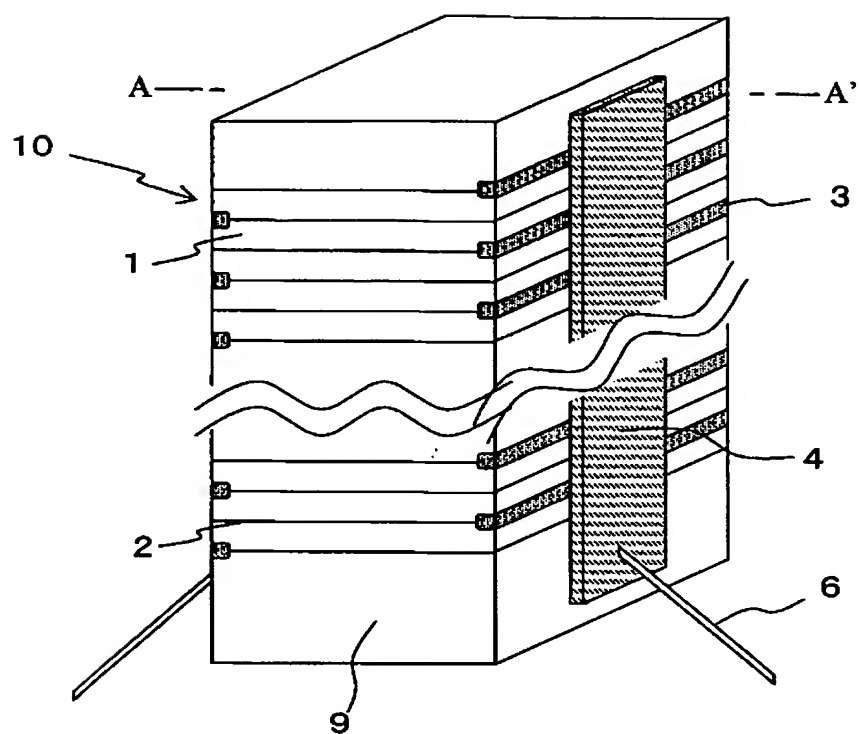


- る請求項6記載の積層型圧電素子。
- [8] 前記外部電極が3次元網目構造をなす多孔質導電体からなることを特徴とする請求項6又は7に記載の積層型圧電素子。
- [9] 前記外部電極に用いるガラスの軟化点(℃)が、前記第1及び第2内部電極を構成する導電材の融点(℃)の4/5以下であることを特徴とする請求項6乃至8のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [10] 前記外部電極の空隙率が30〜70体積%であることを特徴とする請求項1乃至9のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子
- [11] 前記外部電極を構成するガラスが非晶質であることを特徴とする請求項1乃至10のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [12] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子であって、  
前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、上記外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率が、積層体内部の内部電極導電材の銀比率よりも大きいことを特徴とする積層型圧電素子。
- [13] 上記内部電極導電材中の銀の比率が、外部電極に近づくに従い次第に大きくなることを特徴とする請求項12記載の積層型圧電素子。
- [14] 上記内部電極導電材中の銀比率が85重量%以上であることを特徴とする請求項12又は13に記載の積層型圧電素子。
- [15] 外部電極中のガラス成分が、実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の80%以下の範囲に存在していることを特徴とする請求項12乃至14のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [16] 外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことを特徴とする請求項12乃至15のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [17] 上記外部電極と内部電極とが拡散接合していることを特徴とする請求項1乃至16の

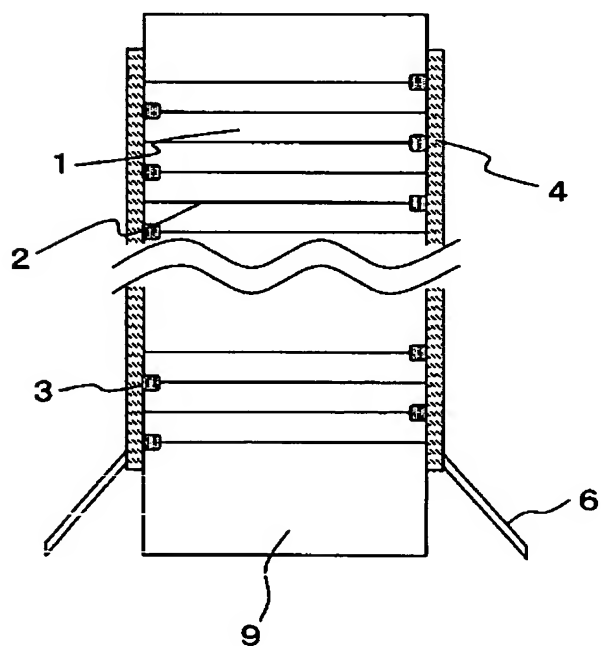
うちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。

- [18] 上記外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層を設けたことを特徴とする請求項1乃至17のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [19] 前記外部電極の厚みが前記積層体を構成する圧電体の厚みよりも薄いことを特徴とする請求項1乃至18のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [20] 前記第1の側面において、前記他方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記第2の側面において、前記一方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記絶縁体は前記圧電体よりもヤング率の低いことを特徴とする請求項1乃至19のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [21] 前記外部電極の外側に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材が設けられていることを特徴とする請求項1乃至20のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子
- [22] 前記導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることを特徴とする請求項21記載の積層型圧電素子。
- [23] 前記導電性粒子が銀粉末であることを特徴とする請求項22記載の積層型圧電素子。  
。

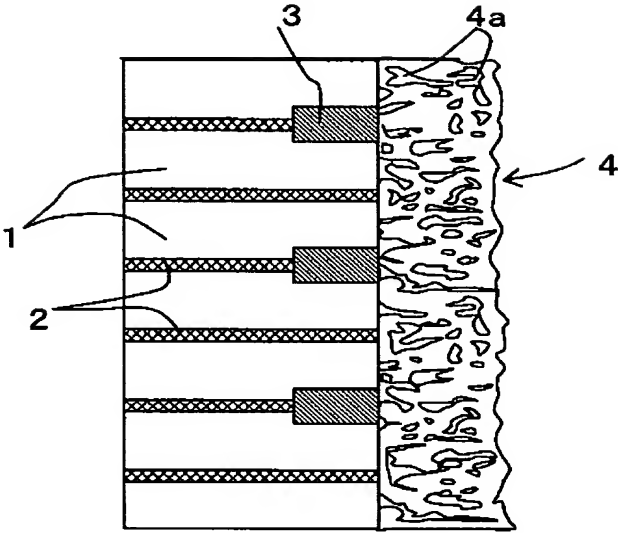
[図1A]



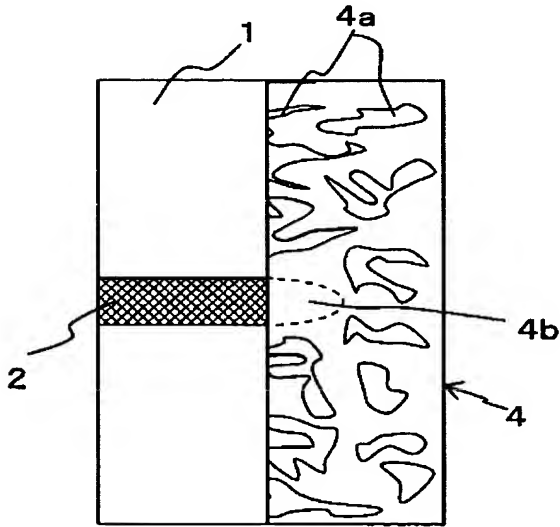
[図1B]



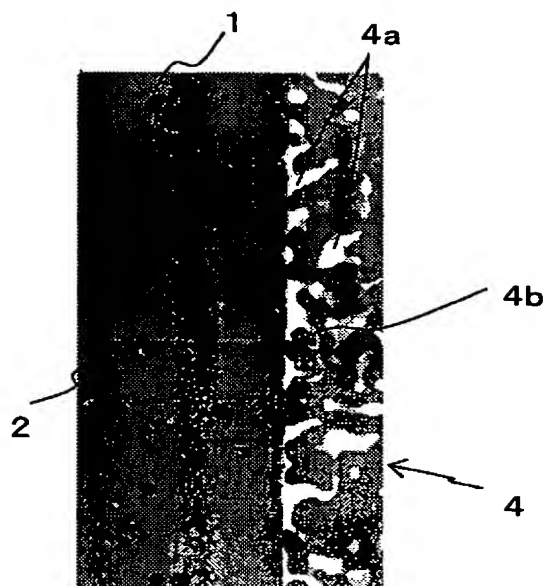
[図2A]



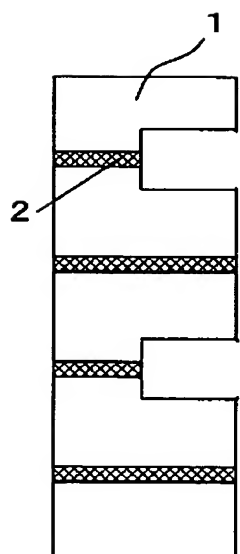
[図2B]



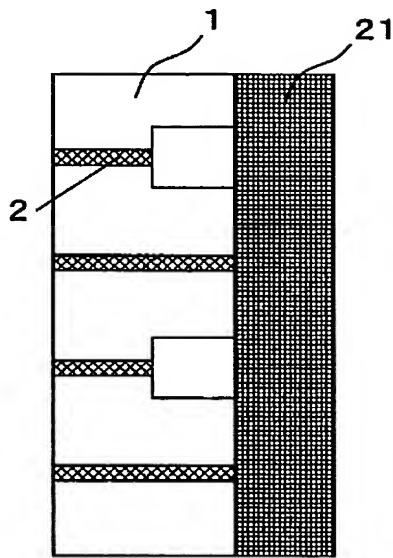
[図2C]



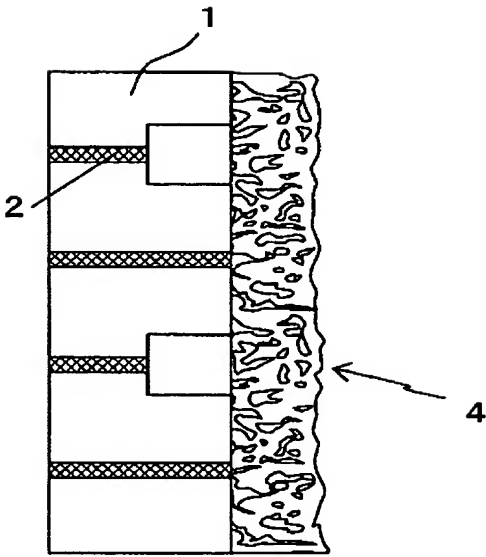
[図3A]



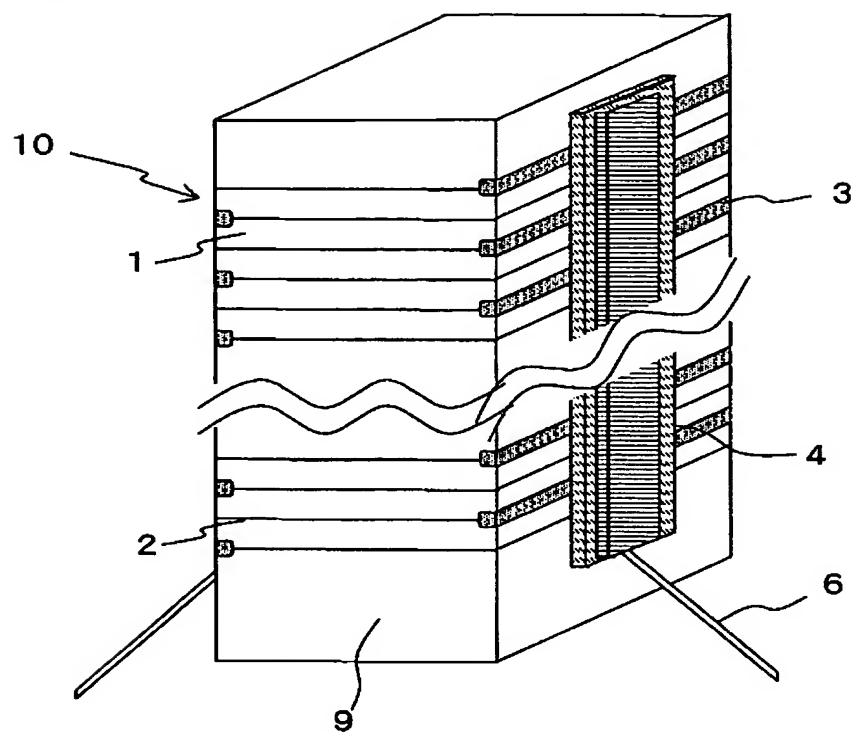
[図3B]



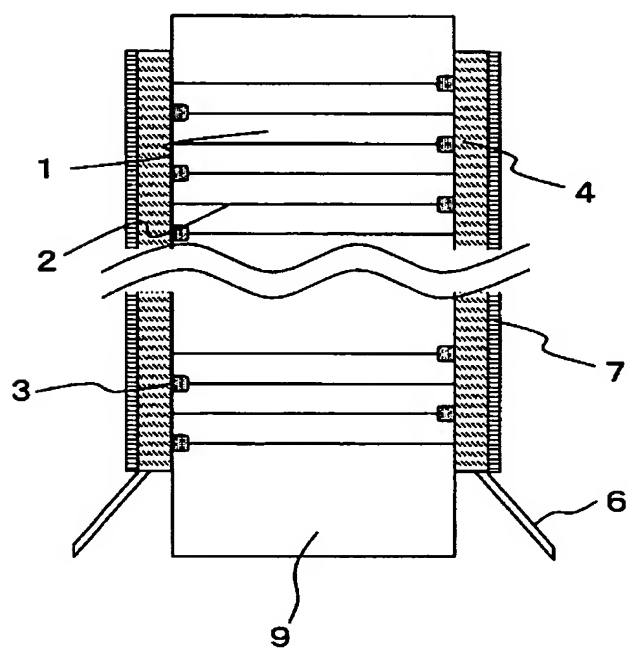
[図3C]



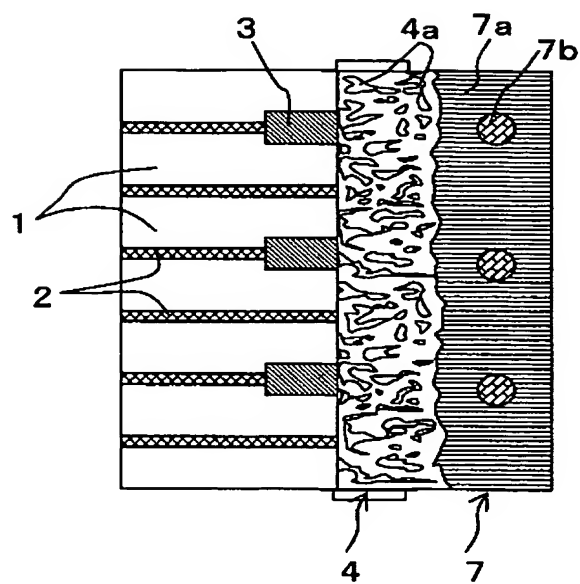
[図4A]



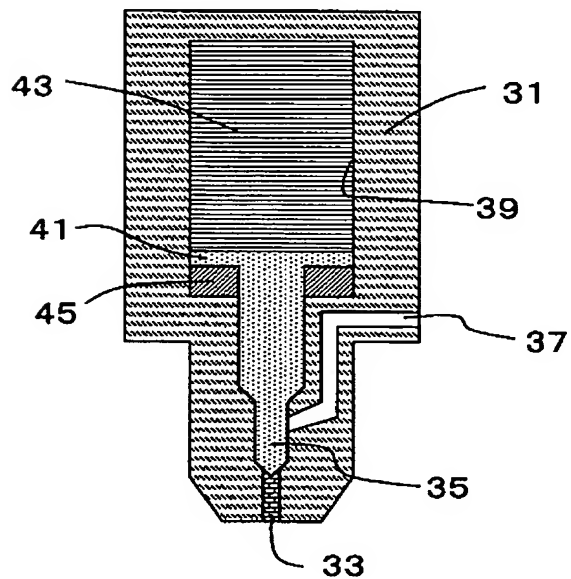
[図4B]



[図4C]

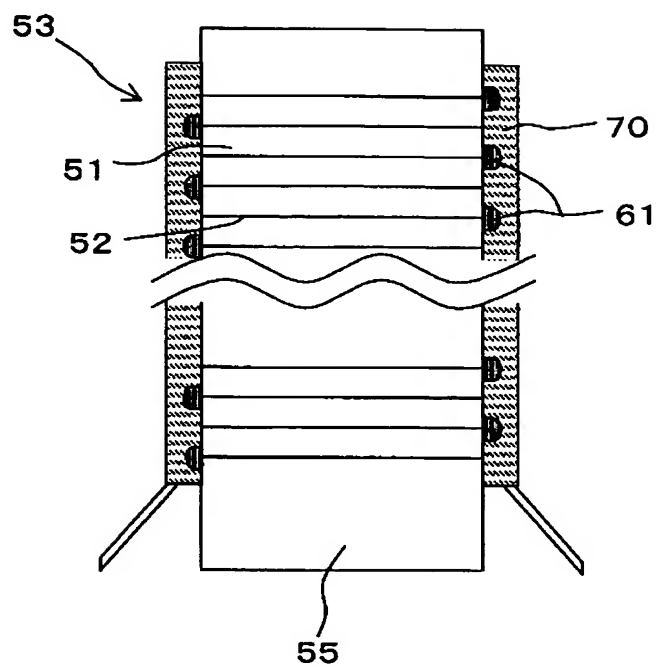


[図5]





[図6]



[図7]

